

**POLYKETONE FIBER AND ITS PRODUCTION**

Patent number: JP2000345431

Publication date: 2000-12-12

Inventor: KATO JINICHIRO; MORITA TORU

Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

Classification:

- international: D01F6/76; B60C9/00; C08G67/02; C08J5/04; D01F6/30;  
F16G5/06

- european:

Application number: JP19990159258 19990607

Priority number(s):

**Abstract of JP2000345431**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polyketone fiber excellent in strength and modulus by washing a yarn obtained by carrying out wet spinning of a polyketone solution to reduce the content of elements of Zn and Pd, Ni, Co, or the like, to a prescribed ppm or below and drawing the yarn under heating.

**SOLUTION:** A polyketone solution obtained by mixing 0.005-70% polyketone in which  $\geq 90\%$  recurring unit is composed of an alternating copolymer of carbon monoxide with olefin with at least one kind zinc halide aqueous solution or an aqueous solution containing at least one kind of metal salt other than the above zinc halide, which is soluble at  $\geq 1$  wt.% concentration in water at 50 deg.C, is extruded from a spinneret and led into a coagulating bath comprising  $\geq 50\%$  water and then washed with an aqueous solution having pH  $\leq 4$  so that the content of at least one kind of element selected from the group of Pd, Ni and Co contained in the resultant fiber is  $\leq 100$  ppm and Zn element content therein is  $\leq 10,000$  ppm and then dried at  $\geq 50$  deg.C and drawn to three fold to provide the objective polyketone fiber.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345431

(P2000-345431A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-リ-ト* (参考)
D 0 1 F 6/76		D 0 1 F 6/76	Z 4 F 0 7 2
B 6 0 C 9/00		B 6 0 C 9/00	A 4 J 0 0 5
C 0 8 G 67/02		C 0 8 G 67/02	4 L 0 3 5
C 0 8 J 5/04	C E Q	C 0 8 J 5/04	C E Q
D 0 1 F 6/30		D 0 1 F 6/30	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-159258

(22) 出願日 平成11年6月7日 (1999. 6. 7)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 加藤 仁一郎

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(72) 発明者 森田 徹

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(74) 代理人 100103436

弁理士 武井 英夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリケトン繊維及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン化亜鉛水溶液を用いてポリケトン  
を湿式紡糸する際に、ポリマー溶解や紡糸段階でポリマー  
溶液がゲル化することなく、ポリマー溶液の粘度が安定  
した状態で紡糸することができ、更に凝固後の延伸が容  
易に行える結果、強度、弾性率に優れるポリケトン繊維  
及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 繰り返し単位が90重量%以上が一酸化  
炭素とオレフィンの交互共重合体からなるポリケトン繊  
維であって、該繊維中のパラジウム、ニッケル、コバル  
トからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の含有  
量が合計で1ppm以上100ppm以下であるポリケ  
トン繊維、および、特定の水溶液にポリケトン溶液を押  
し出した後凝固浴に通し、乾燥した後延伸するポリケト  
ン繊維の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繰返し単位の90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体からなるポリケトン繊維であって、該繊維中のパラジウム、ニッケル、コバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が合計で100ppm以下であるポリケトン繊維。

【請求項2】 亜鉛元素含量が10000ppm以下である請求項1記載のポリケトン繊維。

【請求項3】 少なくとも1種のハロゲン化亜鉛水溶液または、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有する水溶液に、繰返し単位の90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体からなるポリケトン溶液を0.005～70重量%含有したポリケトン溶液を紡口口金から押し出し、押し出された繊維状物を50重量%以上が水で構成された凝固浴に通し、さらに必要に応じて、水またはpHが4以下の水溶液で洗浄して繊維状物に含まれる亜鉛元素含量を10000ppm以下にした後、50℃以上の温度で乾燥して繊維状物から水分の一部又は全部を除去した後、50℃以上の温度で3倍以上延伸することを特徴とする請求項1又は2記載のポリケトン繊維の製造方法。

【請求項4】 50重量%以上が水で構成された凝固浴が、ポリケトン溶液の溶剤として用いる水溶液よりも低濃度の、ハロゲン化亜鉛及びまたは該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含む水溶液であることを特徴とする請求項3記載のポリケトン繊維の製造方法。

【請求項5】 50重量%以上が水で構成された凝固浴及び／又は洗浄に用いる水またはpHが4以下の水溶液の温度が50～95℃であることを特徴とする請求項3又は4記載のポリケトン繊維の製造方法。

【請求項6】 請求項3～5に記載されたポリケトン繊維の製造方法において、繊維状物から脱落したハロゲン化亜鉛を少なくとも1ppm含む凝固浴と洗浄に用いた水の一部又は全部を濃縮し、濃縮された水溶液に必要なに応じてハロゲン化亜鉛及び／又は50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を加えた水溶液を再度ポリケトン溶液の溶剤として循環使用することを特徴とするポリケトン繊維の製造方法。

【請求項7】 請求項1又は2記載のポリケトン繊維を少なくとも50重量%以上用いることを特徴とするタイヤコード。

【請求項8】 繊維強化複合材料において、用いた繊維重量の1重量%以上が請求項1又は2記載のポリケトン繊維であることを特徴とする繊維強化複合材料。

【請求項9】 繊維強化複合材料がタイヤ、ベルト、建材であることを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリケトン繊維及びその製造方法に関する。更に詳しくは、ハロゲン化亜鉛水溶液を用いてポリケトン溶液を湿式紡糸する際に、ポリマーの溶解や紡糸段階でポリマー溶液がゲル化することなく、ポリマー溶液の粘度が安定した状態で紡糸することができ、更に凝固後の延伸が容易に行え、その結果、強度、弾性率に優れるポリケトン繊維及びその製造方法に関する。また、触媒残渣及び／又は溶剤に用いた亜鉛塩残量が少なく、そのために産業資材として製造時、使用時に、優れた耐熱性、耐久性を示すポリケトン繊維に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一酸化炭素と、エチレン、プロピレンのようなオレフィンとをパラジウム、ニッケル、コバルトといった遷移金属錯体を触媒として用いて重合させることにより、一酸化炭素と該オレフィンが実質完全に交互共重合したポリケトンが得られることが知られている（工業材料、12月号、第5ページ、1997年参照）。ポリケトン溶液を産業資材用繊維として応用する検討が多く、研究者によってなされ、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性、接着性、耐クリープ特性を生かしてタイヤコード、ベルト等の補強繊維、コンクリート補強用繊維といった複合材料用繊維への応用が期待されている。上記の用途に最も適したポリケトンは、高度な繊維物性を発現できるという観点から実質的に一酸化炭素とエチレンのみからなるポリケトン〔ポリ(1-オキソトリメチレン)〕（以下「ECO」と略記する。）であるが、このポリマーはゲル化しやすいために溶融紡糸では得ることができず、湿式紡糸でしか得られない。

【0003】ECOを湿式紡糸する場合に用いる溶剤としては、ヘキサフルオロイソプロパノールやm-クレゾール、レゾルシン／水といったフェノール系溶剤、レゾルシン／カーボネートといった有機溶剤が知られている（特開平2-112413号公報、特開平4-228613号公報、特表平7-508317号公報、特表平8-507328号公報）。しかしながら、これらの溶剤はいずれも毒性、可燃性が高く、用いる凝固溶剤にもメタノールやアセトンといった可燃性溶剤を使用せざるを得ないので、高価な防爆施設を備えた紡糸設備が必要となる他、これらの溶剤はいずれも高価でありわずかな回収ロスでさえ、紡糸コストを大きく上昇させるといった欠点を有する。また、これらの溶剤はECOの溶解性が悪く、溶解操作が極めて困難となる欠点があった。

【0004】これに対し、本発明者らは塩化亜鉛に代表されるハロゲン化亜鉛塩水溶液がポリケトンの極めて優れた溶剤になることを見い出している（特願平10-236595号）。この溶剤は、先に述べた有機溶剤が抱える問題を完全に解決する全く新しいポリケトン溶剤である。すなわち、ハロゲン化亜鉛水溶液は、安価、不



燃、低毒性であり、かつポリケトン容易に溶解させることが可能であり、得られたポリマー溶液は優れた湿式紡糸適性を示す。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ハロゲン化亜鉛水溶液についても工業化検討を進める段階において問題があることがわかった。確かにハロゲン化亜鉛水溶液はポリケトンの優れた溶剤となり得るが、ポリケトンの重合触媒に用いる触媒残渣が多くなるとポリケトンがハロゲン化亜鉛水溶液に溶解する際にゲル化が生じることがわかった。ここで、ゲル化とはポリマーが溶液中で共有結合による3次元架橋を起こすことを指す。ゲル化が生じたポリマー溶液は、紡口からの押し出しが困難になる他、ゲル化が刻々と進行するのでポリマー溶液粘度が時間と共に増大するので安定した紡糸を行うことはできない。また、凝固させても延伸が困難な繊維にしかない。

【0006】更に、ゲル化を起こすことなく紡糸ができた場合であっても、凝固条件が適性化されないために、実質的にハロゲン化亜鉛に由来する亜鉛塩が多く繊維に残存し、延伸倍率を高くすることができず、その結果強度や弾性率が低い繊維にしかない。また、触媒残渣や亜鉛塩を大量に含むポリケトン繊維は、タイヤ、ベルト、コンクリート補強剤等の産業資材の成形時や使用時に高い熱が長期的に掛かる用途に使用した場合、熱安定性が低下し、強度低下、タフネス低下、分子量低下、着色しやすいといった問題が生じる。

【0007】しかしながら、公知文献の範囲では、解決策はもちろんのこと、その示唆すら得られない。すなわち、公知文献には、繊維製造に用いるポリケトンに残存する触媒残渣に関する紡糸性や延伸性、得られた繊維の耐熱性、耐久性への影響、その問題の解決策については一切記載されていない。本発明が解決しようとする課題は、①ポリケトンハロゲン化亜鉛水溶液に溶解する際にゲル化が起こさないこと、②更に凝固後には延伸性に優れたポリケトン繊維状物を得ること、③耐熱性、耐久性に優れたポリケトン繊維を得ることであり、上記①～③の課題を解決して得られるポリケトン繊維及びその製造方法を提供することである。

#### 【0008】

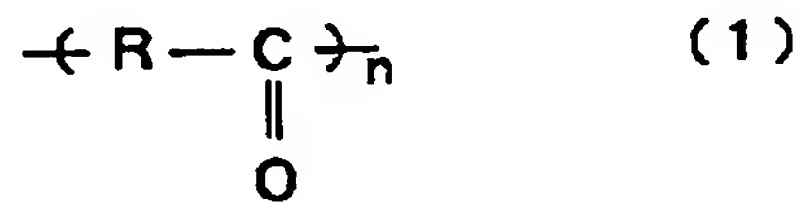
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するために、原料のポリケトンの性質や紡糸条件を詳細に検討した結果、ポリケトン中の触媒残渣、特に触媒に用いた遷移金属の残渣がゲル化の原因であること、延伸倍率を高くするためには凝固後の繊維中の亜鉛含量を十分に減らす必要があること、そして触媒残渣や亜鉛含量を十分に減らすと得られたポリケトン繊維が耐熱性、耐久性に優れ、高強度、高弾性率が発現することを見出し、更に検討した結果、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明は、繰返し単位の90

重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体からなるポリケトン繊維であって、該繊維中のパラジウム、ニッケル、コバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が合計で100ppm以下であるポリケトン繊維を提供するものである。本発明のポリケトン繊維を構成するポリケトンは繰返し単位の90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体からなるポリケトンである。したがって、10重量%未満でポリケトン以外の繰返し単位を有していてもよい。繊維としての強度、弾性率、接着性、寸法安定性、耐クリープ性、耐光性が優れるという点で、次の構造式(1)に示す一酸化炭素とオレフィンが交互共重合してなるポリケトンが特に好ましい。

#### 【0010】

##### 【化1】



(ここで、Rはアルキレン基を示す。)

【0011】すなわち、本発明での好ましいポリケトンはカルボニル基がオレフィン由来のアルキレン基と交互に配列されているポリマーであり、このポリマー中には部分的にカルボニル基同士、アルキレン基同士が結合していてもよいが、90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの完全交互共重合体、すなわち、アルキレン基の次にはカルボニル基が結合し、カルボニル基の次にはアルキレン基が結合する共重合体からなるポリケトンであることが耐熱性、耐光性を向上させる観点から好ましい。もちろん、ポリマー中の一酸化炭素とオレフィンが完全交互共重合した部分の含有率は高ければ高いほどよく、好ましくは97重量%以上であり、最も好ましくは100重量%である。

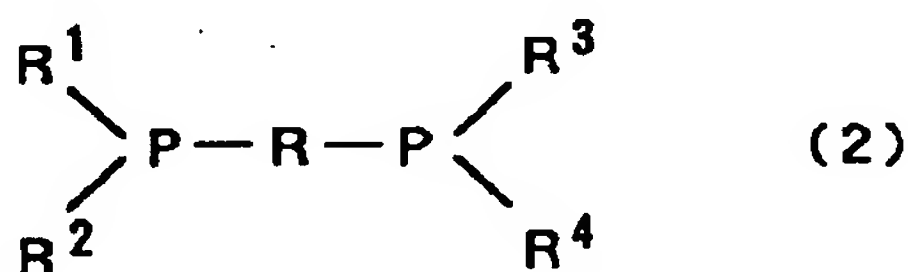
【0012】また、本発明のポリケトン繊維を構成するポリケトンは、一酸化炭素と、1種のオレフィンとのコポリマーであっても、2種以上のオレフィンとの共重合ポリマーであってもよい。用いるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、スチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、ウンデンセン酸、ウンデセノール、6-クロロヘキセン、N-ビニルイロリドン等が挙げられる。これらのオレフィンから得られるポリケトンとしては、実質的に一酸化炭素とエチレンのみの完全交互共重合単位から構成されるポリケトンが、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性が優れるという観点から最も好ましい。また、本発明の溶剤への溶解性が特に優れているという観点から、ポリケトン構成するオレフィンとして3～10モル%、好ましくは4～8モル%のプロピレンを含んだ、一酸化炭素とエチレンの交互共重合単位

と一酸化炭素とプロピレンの交互共重合単位とが混在したポリケトンが好ましい。

【0013】また、これらのポリケトンには、目的に応じて酸化防止剤、ゲル化抑制剤、艶消し剤、難燃剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、金属石鹸等の添加剤を含んでもよい。本発明の繊維を構成するポリケトンの製造方法については、公知の方法をそのまま、あるいは修正して用いることができる。例えば、一酸化炭素とエチレンやプロピレン等のオレフィンを、パラジウム、ニッケル、コバルト等の第VIII族遷移金属化合物、次の構造式(2)で示されるリン系二座配位子及び、pKaが4以下の酸のアニオンからなる触媒下で重合して、本発明で用いるポリケトンを製造することができる。

【0014】

【化2】



(ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は異種または同種の炭素数1～30の有機基であり、Rは炭素数2～5の有機基である。)

【0015】第VIII族遷移金属化合物としては、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、白金等が挙げられるが、重合活性の観点からパラジウム、ニッケル、コバルトが好ましく、特に好ましくはパラジウムである。触媒としてはこれらの金属をカルボン酸塩、特に酢酸塩として用いるのが好ましい。また、構造式(2)で示されるリン系2座配位子については、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  が未置換のフェニル基、或いは $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  の少なくとも1つがフェニル基に結合しているリン元素に対してオルトの位置にある1つ以上のアルコキシ基を含むフェニル基であることが好ましい。また、2つのリン原子を結ぶRは、トリメチレン基が好ましい。pKaが4以下の酸としては、トリフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

【0016】本発明におけるポリケトンの製造方法についての具体例を以下例示する。重合は、メタノール、エタノールのような低級アルコール中に、パラジウム、ニッケル、コバルト等の第VIII族遷移金属化合物、構造式(2)で示されるリン系二座配位子、及びpKaが4以下の酸のアニオンからなる触媒を添加し、この溶液に一酸化炭素とオレフィンを導入して重合を行う。一酸化炭素とオレフィンのモル比は、5:1～1:2が好ましい。触媒用いる第VIII族遷移化合物は、重合に用いるオレフィン1モル当たり、 $10^{-8}$ ～0.1モル量相当の金属元素量であることが触媒活性の観点から好ましい。特

に、得られるポリケトン中のパラジウム、ニッケル、コバルトからなる群の少なくとも1種の元素の量が総量としてポリケトン中に100ppm以下しか含有されないように、仕込みの第VIII族遷移金属化合物を設定することが本発明の目的を達成するためには必要である。

【0017】また、構造式(2)で示されるリン系二座配位子は、第VIII族遷移金属化合物1モル当たり0.1～20モル、好ましくは1～3モルの範囲で使用する事が重合活性の観点から好ましい。また、pKaが4以下の酸は、第VIII族遷移金属化合物1グラム原子当たり0.01～150当量が好ましく、特に好ましくは1～50当量の範囲である。また、重合は、温度が50～150℃、圧力が4～10MPaで、通常10分～20日間行うことが好ましい。また、重合中の触媒活性を維持するために、また、得られたポリケトンのゲル化を防止するために、1,4-ベンゾキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類を触媒金属元素1モルに対して、0.1～100モルの範囲で添加してもよい。得られたポリケトンは、濾過した後、触媒、キノン等を洗い流すために、洗浄を行った後、乾燥してポリケトン単離する。また、ポリケトンの重合は、上記で示した触媒をポリマー、無機粉体等に担持させた、いわゆる担持触媒として用いた気相重合でもよく、得られたポリケトンに触媒が残存し難いのでむしろ好ましい方法である。

【0018】こうして得られたポリケトンは元素分析等を行い、ポリケトン中に含まれるパラジウム、ニッケル、コバルト元素量を測定し、その総量が100ppm以下であればそのまま後述する紡糸工程へ供することができる。しかしながら、100ppmを超える場合はポリケトン中に含まれるパラジウム、ニッケル、コバルト元素量を低減する操作を行うことが必要である。これらの金属量を低減する方法としては、特に制限はないが、例えば得られたポリケトンを繰り返し、溶剤を用いて1～20回、繰り返し洗浄し、パラジウム、ニッケル、コバルト元素含量を100ppm以下にする方法、その他の方法としては溶剤中にポリケトン分散させ一酸化炭素やリン系配位子を導入して、金属カルボニル錯体や金属リン錯体を生成させて金属を溶出させる方法等が挙げられる。

【0019】その際の溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の炭化水素類などが挙げられる。洗浄温度には特に制限はないが、例えば0～80℃であり、洗浄時間にも制限はないが、例えば一回当たり10秒～1時間であり、このようにして洗浄操作を行って再度パラジウム、ニッケル及びコバルト含量を測定し、その総量が100ppm以下であれば紡糸工程へ供する。本発明のポリケトン繊維は、繰り返し単位の



90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体からなるポリケトン繊維であって、該繊維中に含まれるパラジウム、ニッケル、コバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が合計で100ppm以下であることが必要である。これは、例えば繊維中にパラジウム、ニッケル、コバルトが全て含まれる場合にはその全ての元素の含有量の合計が100ppm以下でなければならないことを意味し、また、例えば、繊維中にパラジウム、ニッケルの2種の元素が含まれ、残りの一つの元素であるコバルトが含まれない場合には、含まれる2種の元素であるパラジウムとニッケルの含有量の合計が100ppm以下でなければならないことを意味する。また、例えば繊維中にパラジウムのみが含まれ、他の2種の元素であるニッケル、コバルトが含まれない場合には、パラジウムの含有量が100ppm以下でなければならないことを意味する。

【0020】これらの金属元素含量が100ppmを越えると、得られたポリケトンにハロゲン化亜鉛を含む水溶液に溶解させた場合にポリケトンがゲル化し溶液粘度が著しく増大して紡糸ができなくなったり、紡糸ができなくなりますが徐々に溶液粘度が高くなり、得られた繊維の特性が紡糸時間と共に変化してしまう。また、得られたポリケトン繊維は、加熱されると強度、伸度、弾性率、分子量の低下、着色といった問題が起こりやすくなる。このような問題を起こさないためには、これらの金属元素含量をできるだけ減らすことが好ましく、具体的には50ppm以下が好ましく、より好ましくは20ppm以下、更に好ましくは10ppm以下である。下限については0ppmが好ましいが、通常は完全にこれらの金属を除去することができないので0.01ppmが下限となる。

【0021】更に、本発明のポリケトン繊維は、繰返し単位の90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体からなるポリケトン繊維であって、該繊維中に含まれるパラジウム、ニッケル、コバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が合計で100ppm以下であることと同時に、亜鉛元素含量が10000ppm以下であることが好ましい。亜鉛元素は溶剤として用いる亜鉛水溶液からポリケトン繊維に除去されずに残存するものである。亜鉛元素含量が10000ppmを越えると、延伸しにくい繊維になり、延伸倍率を高めることが困難となって、強度や弾性率が低くなる欠点を有する。この理由は明らかでないが、亜鉛元素がポリマー分子間あるいは、ポリマー分子内で架橋を起こすために延伸が困難になるものと推定される。亜鉛元素含量は少なければ少ない程よいが、高度の延伸倍率を達成するには3000ppm以下が好ましく、更に好ましくは2000ppm以下、一層好ましくは200ppm以下である。下限については0ppmが好ましいが、通常は完全に該元素を除くことができないので0.1ppm

が下限となる。

【0022】また、本発明のポリケトン繊維の極限粘度は0.3以上であることが好ましい。これは、極限粘度が0.3未満では分子量が低すぎて強度を高くすることが困難となるからである。得られる繊維の強度と溶解性、紡糸性の兼ね合いから、好ましくは0.5~15、最も好ましくは2~10の範囲である。ここでの極限粘度の測定方法については、後述する実施例中に記載した方法を採用した。また、本発明のポリケトン繊維の織度は特に制限はないが、通常、単糸織度は0.01~10d、総織度は5~5000dである。

【0023】本発明のポリケトン繊維の製造方法については、特に制限はないが、以下好ましい例を挙げて説明する。本発明のポリケトン繊維は、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛水溶液または、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有する水溶液に、繰返し単位の90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体からなるポリケトンに0.005~70重量%含有したポリケトン溶液を紡口口金から押し出し、押し出された繊維状物を50重量%以上が水で構成された凝固浴に通し、更に必要に応じて水またはpHが4以下の水溶液で洗浄して、繊維状物に含まれる亜鉛元素量を10000ppm以下にした後、50℃以上の温度で乾燥して繊維状物から水分の一部、又は全部を除去した後、50℃以上の温度で3倍以上延伸して製造する。

【0024】用いるハロゲン化亜鉛としては、例えば塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛等が挙げられる。これらのハロゲン化亜鉛は純度が高ければ高いほどよく、好ましくは90重量%以上であり、更に好ましくは95重量%以上である。特に、回収使用する場合の回収のしやすさ、安定性、価格を考慮すると、特に塩化亜鉛が好ましい。また、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛とは、複数の種類のハロゲン化亜鉛を組み合わせて使用してもよいことをいう。これらのハロゲン化亜鉛は、結晶水を持った状態で使用しても何ら差し支えない。

【0025】また、50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩とは、50℃の水に1重量%以上溶解する金属塩であれば特に制限はなく、典型金属元素または遷移金属元素のハロゲン化塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩等の無機塩、酢酸塩、ギ酸塩、スルホン酸塩等の有機金属塩のいずれでもよいが、ハロゲン化亜鉛と陰イオン元素を共通にすると回収しやすいという利点を有するので、亜鉛以外のハロゲン化金属塩が好ましい。また、金属の種類としては、得られるポリマー溶液の溶液粘度低下の程度が大きいという観点から、ハロゲン化アルカリ金属やハロゲン化アルカリ土類金属が好ましい。この場合、回収をしやすくするという観点から、ハロゲン化亜鉛に用いたハロゲンと同じハロゲンを陰イオ

ンに用いることが好ましく、特に塩化物が好ましい。

【0026】好ましい金属塩の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化バリウム、臭化ナトリウム、臭化カルシウム、臭化リチウム、臭化バリウム、沃化ナトリウム、沃化カルシウム、沃化リチウム、沃化バリウム等が挙げられ、ポリマー溶液の粘度低下の大きさ、紡糸の安定性、得られる繊維の着色が少なさ、回収のしやすさ、金属塩の安定性、コストの観点から特に塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化バリウムが好ましく、特に塩化ナトリウムが好ましい。また、少なくとも1種の金属塩とは、複数の種類の金属塩を組み合わせて使用してもよいことをいう。

【0027】紡糸において、ポリケトン溶解させる溶剤は、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛水溶液または、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有した水溶液である。ハロゲン化亜鉛の水溶液はポリケトンの優れた溶剤となるが、このままでは得られたポリマー溶液の粘度が高すぎたり、溶液が容易に着色する傾向がある。そこで、更に50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩をハロゲン化亜鉛水溶液に添加すると、ポリマー溶液の溶液粘度が大幅に低下すると同時に、着色が抑制されるためにより好ましい。

【0028】用いる溶剤中に含まれる少なくとも1種のハロゲン化亜鉛の量としては、ハロゲン化亜鉛のみ用いる場合は、溶剤全量の50～75重量%が好ましい。少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を用いる場合は、溶剤中に含まれる少なくとも1種のハロゲン化亜鉛の量としては溶解性の良さから溶剤全量の30～75重量%が好ましく、特に好ましくは45～70重量%である。また、ハロゲン化亜鉛と、該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩との比は、ポリマー溶液粘度の低下と着色の抑制の観点からの98/2～50/50が好ましく、特に好ましくは90/10～66/34である。この溶液中の少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と、該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩は、溶液中で反応していてもよく、例えば、塩化亜鉛と塩化ナトリウムを用いた場合には溶解条件によっては4塩化亜鉛錯体を形成するが、このような状態になってもよい。

【0029】また、溶剤に用いる水については、工業的に用いることができるものであれば特に制限はなく、飲料水、硬水、軟水、イオン交換処理水、川水等、任意のものが使用できる。更に、本発明の目的を阻害しない範囲、通常は溶剤中の50重量%以内で、水以外の溶剤、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコー

ル、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤や塩化水素、臭化水素、沃化水素、硫酸等の酸を含有させてもよい。

【0030】本発明に用いるポリケトン溶液中のポリマー濃度は0.005～70重量%の範囲である。ポリマー濃度が0.005重量%未満では濃度が低すぎて繊維の製造コストが高くなりすぎる欠点を有し、また70重量%を越えるとポリマーの溶解が極めて困難になる。溶解性、繊維の製造コストの観点から、好ましくは0.2～40重量%、更に好ましくは1～30重量%の範囲である。また、ポリケトン溶液中には、本発明の目的を阻害しない範囲で任意の添加物を含有させてもよい。そのような添加物としては、酸化防止剤、熱安定剤、艶消し剤、顔料、紫外線吸収剤、光安定剤等や、本発明に用いる溶液に溶解する他のポリマー、例えば、ポリアクリロニトリル、セルロース等が挙げられる。

【0031】ポリケトン溶液の調整方法としては、繰返し単位の90重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体であるポリケトンと、上記で説明した水溶液に攪拌しながら一気にあるいは数回に分けて添加し、その後攪拌操作を続けて実質的に完全溶解させて製造する。ポリケトン中に含まれるパラジウム、ニッケル、コバルト元素の含有量の合計は100ppm以下であることが好ましい。ポリケトンの形態としては、粉、チップ等特に制限はないが、溶解速度、重合過程で生成するゲル化物量が少ないという観点から粉末が好ましい。溶解する際の温度は特に制限はないが、溶解速度、溶剤の安定性の観点から通常は5～90℃、好ましくは30～80℃の範囲で溶解する。金属の種類、組み合わせによっては、添加した金属塩それ自体や、あるいは2種もしくはそれ以上の金属塩が互いに反応して生成する金属塩や錯体が、温度を下げると結晶化し析出する場合がある。そのような場合は、結晶が析出しない温度で溶解、紡糸を行うことが重要である。また、溶解は得られたポリケトン溶液に気泡が入らないように減圧下で溶解させることが好ましく、減圧の程度は特に制限はないが、700torr以下が好ましく、更に好ましくは100torr以下、最も好ましくは50torr以下である。溶解方法としては、例えば攪拌羽根による攪拌、1軸または2軸押出機を用いた攪拌、超音波を用いた攪拌等、公知の方法が適用できる。

【0032】こうして得られたポリケトン溶液は、ごみ、ゲル化物、少量の未溶解ポリマー、触媒残渣等を除去するために、必要に応じてフィルターを通した後、紡口金から押し出し、凝固浴に通してポリケトン繊維状物とする。凝固浴は、ポリケトン溶液から金属塩の一部または全部を除去し、凝固浴に用いた溶液にポリケトンが溶解しない状態に変えて繊維形状を保持させる役割を持つ。凝固浴に用いる溶液としては、特に制限はない。



が、50重量%以上が水で構成された溶液が脱塩速度が速いという点で好ましく、例えば、水、ハロゲン化亜鉛または/及び該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を50重量%未満含む水溶液等である。もちろん、50重量%未満の範囲でメタノール、アセトン、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶剤、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等を含有させてもよい。これらの溶剤は必要に応じて2種以上混合してもよい。特に好ましくは、ハロゲン化亜鉛等の金属塩を繊維状物からでき得る限り除去するという点から実質100%の水、ポリケトン溶液の溶剤として用いる水溶液よりも低濃度のハロゲン化亜鉛及び/または該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含む水溶液、例えば、ハロゲン化亜鉛が1~45重量%含む水溶液、1~30重量%のハロゲン化亜鉛及び1~20重量%の該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有する水溶液である。凝固浴の温度としては、特に制限はないが、繊維状物からハロゲン化亜鉛等の金属塩の除去を速くできるという観点から、20℃以上が好ましく、特に好ましくは40℃以上、更に好ましくは50~95℃である。凝固浴に用いる溶液量は、1時間当たり吐出するポリケトン量の1倍以上が好ましく、更に好ましくは30倍以上である。

【0033】こうして固化した繊維状物は、必要に応じて水またはpHが4以下の水溶液で少なくとも1回洗浄する。該洗浄は、凝固浴で除去できなかった金属塩を溶解するために好ましい方法であり、特に、塩化亜鉛を用いる場合には塩化亜鉛を一度水に溶解させた後、水で希釈すると水に溶解しにくい亜鉛塩が生成し、この亜鉛塩を除くためには、大量の水で更に洗浄したり、好ましくはpHが4以下の水溶液、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の水溶液で洗浄することが極めて有効である。また、水に溶解しにくい亜鉛塩の溶解性を高めるためには、これらの洗浄水の温度は40℃以上、好ましくは50~95℃にする。

【0034】以上のような凝固や洗浄において、得られた繊維状物に含まれる亜鉛含量を乾燥繊維量中10000ppm以下にすることが必要である。10000ppmよりも亜鉛元素含量が多いと次工程の延伸において、高い強度や弾性率を発現するための高倍率延伸ができなくなる。亜鉛含量を10000ppm以下にするには、凝固浴の長さ、洗浄時間を調節し、脱塩速度を上げるために凝固浴や洗浄水の温度を40℃以上にする事で達成できる。

【0035】こうして金属塩を除去された繊維状物は、水を大量に含んでいるので50℃以上の温度で乾燥して水分の一部または全部を除くことが好ましい。乾燥方法としては、延伸しながら、定長で、或いは、収縮させな

がら乾燥してもよい。乾燥時の温度としては、目標とする乾燥程度により任意に設定できるが、通常、50~230℃であり、好ましくは50~150℃である。乾燥するための装置としては、トンネル型乾燥機、ロール加熱機等の公知の設備でよい。こうして乾燥を受けた繊維は、3倍以上、更には6倍以上延伸を行って延伸糸とする。延伸は、延伸のしやすさから好ましくは50℃、更に好ましくは150~300℃の温度で、1段もしくは多段延伸する。このような3倍以上の延伸は、繊維中に含まれる亜鉛残量が10000ppm以下の場合には効率良く行うことができる。尚、繊維と延伸機との摩擦、静電気の発生を抑制し延伸を円滑にするために、乾燥から延伸の任意の段階で仕上げ剤を付与することが好ましい。仕上げ剤としては、公知のものが使用できる。

【0036】以上述べた本発明のポリケトン繊維の製造方法は、用いた金属塩の回収工程を考慮した場合、極めて有効である。すなわち、ハロゲン化亜鉛や該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩は、凝固、洗浄工程を経て希釈されても、水分を除くことによりほとんどロスすることなく再度ポリケトンの溶剤として再使用できる。もちろん、部分的にロスする金属塩は、再使用する際に必要量分のみ添加することもできる。すなわち、繊維状物から脱落したハロゲン化亜鉛を少なくとも1ppm含む凝固浴と洗浄に用いた水の一部又は全部を濃縮し濃縮された水溶液に必要に応じてロス分を補うためにハロゲン化亜鉛及び/又は50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を加えた水溶液を再度ポリケトンの溶剤として循環使用することが可能となる。もちろん、濃縮する水溶液には、該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩が含有されていてもよい。濃縮濃縮操作としては、公知の方法が用いられ、例えば、加熱による水の蒸発による濃縮、限外圧過膜法やイオン交換法を用いた濃縮、中和等を施し一旦溶剤に不溶としてから、圧過して再度元の塩構造に戻す方法等が挙げられ、特に制限はない。

【0037】本発明のポリケトン繊維は、高強度、高弾性率、高接着性、高温での寸法安定性、優れたクリープ特性、耐溶剤性、耐湿熱特性といった特徴を示すと同時に、ポリケトンの劣化を促進するパラジウム、コバルト、ニッケルといった触媒残渣や亜鉛含量が少なくなり、そのためタイヤ、ベルト等の繊維強化ゴム、建材に用いる繊維強化樹脂、建材、自動車、船舶、スポーツ用品等に用いる繊維強化樹脂等の繊維強化複合材料の補強繊維として用いることができる。すなわち、触媒残渣や亜鉛含量が多くなると、長期使用された場合、徐々に繊維が劣化し補強効果がなくなってくる。本発明の触媒残渣や亜鉛含量を特定量以下にしたポリケトン繊維を用いると、耐久性を低下させずに、ポリケトン繊維の優れた力学特性、熱特性を発揮した繊維強化複合材料の性能を長



期間発揮することが可能となる。

【0038】本発明のポリケトン繊維をタイヤコードとする場合は公知の方法を用いることができる。タイヤコードとして用いる場合は単糸繊度は1~4 dが好ましく、総繊度は500~3000 dが好ましい。必要に応じて他の繊維、例えば、レーヨン、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、スチール繊維等と混合使用してもよいが、好ましくはタイヤ中に含まれる全タイヤコードの20重量%、更に好ましくは50重量%以上使用することが性能発揮の面から好ましい。得られたポリケトン繊維は、合燃して100~1000 T/m、好ましくは200~500 T/mの燃りを掛けた後、すだれ織りとした後、10~30%のRFL（フェノール/ホルマリンラテックス）液を付着させ、少なくとも100℃で固着させる。RFL樹脂の付着量は繊維重量に対して2~7重量%が好ましい。こうして得られたタイヤコードは、特にラジアルタイヤ用カーカス材として有用である。得られたタイヤコードをタイヤへ加工する方法としては、公知の方法が用いられる。

【0039】

【発明の実施の形態】本発明を以下の実施例等により更に詳しく説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例等の説明中に用いられる各測定値の測定方法は、次の通りである。

(1) 極限粘度

極限粘度 $[\eta]$ は、次の定義式に基づいて求めた。

【式1】

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

定義式中の $t$ 及び $T$ は、純度98%以上のヘキサイソプロパノール及び該ヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトンの希釈溶液の25℃での粘度管の流過時間である。また、 $C$ は上記希釈溶液100 ml中のグラム単位による溶質重量値である。

(2) パラジウム、ニッケル、コバルト、亜鉛元素含量  
高周波プラズマ発光分光分析により、公知の方法を用いて測定した。

(3) 繊維の強力、強度、伸度、弾性率

繊維の強度、伸度などは、JIS-L-1013に準じて測定した。

【0040】

【参考例1】20リットルのオートクレーブにメタノール1リットルを加え、更に酢酸パラジウム0.141モル、ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィノプロパン0.0821モル、トリフルオロ酢酸1.333モルを予めメタノール10ミリリットル中で攪拌して調整した触媒液を加えた。その後、一酸化炭素とエチレンを1:1モル含む混合ガスを充填し、5 MPaの圧力を維持するように連続的に該混合ガスを追加しながら、80℃で3.5時間反応を行った。反応後、圧力を解放し、得ら

れた白色ポリマーを繰り返しメタノールで洗浄した後単離した。収量は、73 gであった。得られたポリケトンは核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル等の分析によりECO〔ポリ(1-オキソトリメチレン)〕であった。また、その極限粘度は5.5、Pd含有量は41 ppmであった。

【0041】同様に、触媒量を変えて上記重合操作を繰り返して、極限粘度5.6、Pd含有量105 ppmのECO、極限粘度5.7 ppm、Pd含有量5 ppmのECOを得た。これらのポリケトンからは実質的にニッケル、コバルト元素は検出されなかった。参考例1で得た3種のポリケトンを塩化亜鉛/塩化ナトリウム/水(重量比65/15/20)にポリマー濃度が6重量%になるように溶解した。得られたポリマー溶液を80℃で30時間保持し、溶液粘度の上昇を測定した。Pd含量が5 ppm、41 ppmのECOを用いたポリマー溶液の粘度上昇は、30時間経過後もほとんど認められなかった。しかしながら、Pd残量が105 ppmのECOは20時間保持後で約40%、30時間後には約100%溶液粘度が上昇した。

【0042】

【実施例1、2】参考例1で作成した、極限粘度5.

6、Pd含有量41 ppmのECOを塩化亜鉛/塩化ナトリウム/水(重量比65/10/25)にポリマー濃度が12重量%になるように溶解し、80℃で紡口径0.16 mm×20ホールから吐出し、10 mmのエアギャップを介して10℃の水を満たした1.2 mの凝固浴を通し、次に2%の硫酸を含む2 mの洗浄浴を通し、水を連続的に吹きかけるネルソンロールを通してから、定長で240℃の乾燥ラインを通した後、ホットプレートで2つのフィードロールの間に備えた延伸機を用いて、表1に記載した総延伸倍率になるように240℃で第一段延伸、更に260℃で第二段延伸を行った後、巻き取った。紡糸を20時間連続して行っても、特に紡糸性、延伸性について変化はなく、良好であった。得られたポリケトン繊維は、表1に示すように、優れた力学物性を示した。

【0043】

【比較例1】参考例1で作成した、極限粘度5.6、Pd含有量105 ppmのECOを用いて、実施例1と同様にして紡糸を行った。紡糸を開始後、5時間程度は安定に紡糸を行うことができたが、その後糸切れが増大した。おそらく、部分的にゲル化物が蓄積し、ポリマー溶液の円滑な吐出を妨げたものと思われる。また、ゲル化物が延伸を妨げているためか、総延伸倍率を実施例2の程度まで高めることはできなかった。また、強度が実施例1に比べて低い割には、伸度も低い値を示した。得られた繊維の物性値などを表1に示した。

【0044】

【実施例3】参考例1で作成した極限粘度5.7、Pd

含有量5ppmのECOを用いて、実施例1と同様にして紡糸を行った。得られた繊維の物性値などを表1に示した。

【実施例4】洗浄浴に用いる液を2%の硫酸の代わりに70℃の温水を通した以外は実施例1と同様にして紡糸を行った。実施例1や実施例2と比較して繊維に含まれる亜鉛量は増大したが、ほぼ同様の延伸性を示した。得られた繊維の物性値などを表1に示した。

【0045】

【比較例2】洗浄浴に用いる液体を2%の硫酸の代わりに15℃の冷水を用いた以外は実施例1と同様にして紡糸を行った。得られた繊維から亜鉛元素を十分に除去することができず、そのために延伸性が阻害され、総延伸倍率を5倍以上にしようとする、糸切れが発生した。延伸できる限界で巻き取った繊維の物性値などを表1に示すが、延伸倍率が低いために、強度、弾性率が低い繊維であった。

【実施例5】凝固浴に用いる液体を10℃の水の代わりに、塩化亜鉛を10.0重量%と塩化ナトリウム1重量

%を含む10℃の水溶液を用い、凝固浴の長さを4mにした以外は実施例1と同様にして紡糸を行った。得られた繊維の物性値などを表1に示す。実施例1と同様に、強度、弾性率に優れた繊維を安定して得ることができた。

【0046】また、紡糸を5時間連続して行った後の凝固浴は、塩化亜鉛14重量%、塩化ナトリウム1.4重量%を含む水溶液であった。この凝固浴を120℃で加熱し、水を留去して濃縮し、濃度を調整するために塩化亜鉛を加えて、塩化亜鉛/塩化ナトリウム/水(重量比65/15/20)の水溶液を得た。この水溶液に再度実施例1で用いたポリマーを溶解させ、実施例1や実施例2の紡糸を繰り返したが、ほぼ同じ紡糸性、延伸性であり、得られた繊維の物性値なども表1に示す如く変化はなかった。このことは、本発明に用いる溶媒は、回収性に優れることを示すものである。

【0047】

【表1】

表 1

	紡糸後の繊維 中のPd量 (ppm)	紡糸後の繊維 中のZn量 (ppm)	総延伸倍率 (倍)	強度 (g/d)	伸度 (%)	弾性率 (%)
実施例						
1	37	70	12.6	11.4	5.6	146
2	37	72	14.6	13.2	4.0	312
3	4	32	14.1	12.8	4.1	280
4	38	2400	12.1	10.3	5.3	140
5	35	106	12.5	11.1	5.5	145
比較例						
1	102	68	9.2	9.1	5.1	112
2	35	15000	4.5	4.2	5.2	72

【0048】

【実施例6】実施例3と同様の方法で得た1500d/750fの繊維を下撚、上撚共に390T/mで合撚して生コードを得た。これに20%の樹脂量のRFLを樹脂付着率が5重量%になるように付着させ、130℃、225℃の乾燥機を通して乾燥した。こうして得たタイヤコードを用いて、ラジアルタイヤを作成した。得られたラジアルタイヤを35℃アスファルト面に1tの乗用車が200km/hrで走行する場合と同じ接圧をかけながら接触させて200km/hrの走行する場合と同じ回転をさせ、そのまま96時間の回転試験を行った。96時間後、タイヤからタイヤコードを取り出し、強度保持率を測定した。実施例3のポリケトン繊維を用いた場合は、RFL処理後のタイヤコードと比較して強度低下は殆ど起こっていなかった。比較として、同様の試験を比較例1のポリケトン繊維を用いて行ったが、試験後のタイヤコードの強度は約6%低下していた。

【0049】

【実施例7】実施例3と同様の方法で得た1500d/750fの繊維を50mmの短繊維に切断し、該短繊維

を2部、パルプ3部、ポルトランセメント57部、シリカ38部を混合した後、湿式抄造し、オートクレーブ中120℃で成形してスレート板を作成した。こうして得られたスレート板は強度に優れ、断面を観察したところポリケトン繊維は均一に分散していた。スレート板から取り出したポリケトン繊維の溶液粘度を測定したところ、粘度の低下はみられなかった。しかしながら、比較として、同様の試験を比較例1のポリケトン繊維を用いて同様試験を行ったが、試験後のポリケトン繊維の粘度は約12%低下していた。オートクレーブ成形の段階で、粘度低下が起こったものと思われる。

【0050】

【実施例8】実施例1のポリケトン繊維を下撚、上撚共に390T/mで合撚し、生コードを得た。これにエポキシ樹脂を樹脂付着率が5重量%になるように付着させ、230℃の乾燥機で乾燥した。こうして得た処理コードを定法に従って、上帆布、クロロプレンゴムからなる圧縮ゴム層及び下帆布の構成からなる長さ1016mmのB型コグ付きVベルトを作成した。このVベルトを2つのプーリー間に通して2000rpmで24時間回



転させた。実験後、ポリケトン繊維をVベルトから取り出し強度を測定したところ、エポキシ処理後の強度に対して殆ど強度低下は起こしていなかった。比較として、同様の実験を比較例1のポリケトン繊維を用いて同様実験を行ったが、実験後のポリケトン繊維の強度は約15%低下していた。

#### 【0051】

【実施例9】ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.33ミリモル、2-メルカプト安息香酸を0.33ミリモル、トルエンを2モル、オートクレープに加え、一酸化炭素とエチレンを1:1モル含む混合ガスを充填し、5MPaで80℃、15時間重合を行った。得られたポリケトンを実質的にアセトンで洗浄し、極限粘度4.2、ニッケル含有量12ppm、パラジウム、コバルトを実質含まないECOを得た。このポリケトンを用いて実施例1と同様に湿式紡糸を行った。得られた繊維は、ニッケルを10ppm、亜鉛を300ppm含み、強度10.2g/d、伸度4%を示した。

#### 【0052】

【実施例10】酢酸パラジウムの代わりに、酢酸コバル

トを用いて参考例1の重合操作を繰り返した。得られたポリケトン、極限粘度3.0、コバルト含有量41ppm、パラジウム、ニッケルは実質含まないECOであった。このポリケトンを用いて実施例1と同様に湿式紡糸を行った。得られた繊維は、コバルトを57ppm、亜鉛を512ppm含み、強度7.2g/d、伸度4%を示した。

#### 【0053】

【発明の効果】本発明により、ハロゲン化亜鉛水溶液を用いてポリケトン湿式紡糸する際に、ポリマー溶解や紡糸段階でポリマー溶液がゲル化することなく、ポリマー溶液の粘度が安定した状態で紡糸することができ、更に凝固後の延伸が容易に行える結果、強度、弾性率に優れたポリケトン繊維及びその製造方法が提供できた。こうして得られたポリケトン繊維は触媒残渣及び/又は溶剤に用いた亜鉛塩含量が少ないために、タイヤコード、ベルト、ラジエターホース、スリングベルト、縫い糸、ロープ、セメント補強材等の産業資材として製造時や使用時に、優れた耐熱性、耐久性を示す。また、衣料、衣料用資材としても有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード(参考)

F 1 6 G 5/06

F 1 6 G 5/06

A

// C 0 8 L 21:00

Fターム(参考) 4F072 AB05 AD02 AF02 AL03 AL17

AL18 AL19

4J005 AB01 BB00 BC00

4L035 BB04 BB06 BB10 BB15 BB17

BB66 BB69 BB77 BB81 BB89

BB91 EE01 EE09 EE20 FF01

GG02 HH10 MA05